

3/5/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02013954

REACTIVE POLYMER COMPOSITION

PUB. NO.: \*61\*-228054 [JP 61228054 A]  
PUBLISHED: October 11, 1986 (19861011)  
INVENTOR(s): TAKEDA JUNKO  
ASANUMA TADASHI  
APPLICANT(s): MITSUI TOATSU CHEM INC [000312] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 60-066666 [JP 8566666]  
FILED: April 01, 1985 (19850401)  
INTL CLASS: [4] C08L-025/02; C08K-005/16; C08K-005/34  
JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)  
JOURNAL: Section: C, Section No. 408, Vol. 11, No. 75, Pg. 2, March  
06, 1987 (19870306)

BEST AVAILABLE COPY

ABSTRACT

PURPOSE: A composition which is crosslinked extremely rapidly and becomes insoluble in solvents when it is irradiated with light rays with relatively long wavelength, such as visible light ray, etc., obtained by blending a copolymer containing a vinyl group and/or isopropenyl group with dyestuff such as Methylene Blue, etc.

CONSTITUTION: (A) A polymer containing  $\geq 0.02\text{mol}$  based on the whole monomer unit of vinyl group and/or isopropenyl group, obtained by copolymerizing divinylbenzene and/or diisopropenylbenzene with another polymerizable monomer is blended with (B) a dyestuff selected from Crystal Violet, Malachite Green, Safranine-T, Rhodamine B, basic Fuchsine, Hafmann's Violet and Methylene Blue. A ratio of the component B to A is  $\geq 0.0001$ , preferably 0.001-0.01.

?

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-228054

⑬ Int. Cl.

C 08 L 25/02  
C 08 K 5/16  
5/34

識別記号

CAC  
CAC

府内整理番号

7602-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 反応性重合体組成物

⑯ 特願 昭60-66666

⑯ 出願 昭60(1985)4月1日

⑰ 発明者 武田淳子 富田林市別井94

⑰ 発明者 浅沼正 高石市取石3-4-1-133

⑰ 出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明細書

なる反応性重合体組成物に関する。

〔従来の技術〕

フォトレジストを初めとして多くの用途に反応性重合体が利用されており、例えばアルリル酸系重合体、ステレン系重合体などがある。その際に架橋反応性の官能基としてエポキシ基、ハロゲン基、炭素-炭素2重結合などを用いた例が知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記した官能基は光感度があまり高くないため、可視光での架橋は起きにくい。したがって比較的長波長の可視光で反応させる目的で色素などを配合し、その色素を励起し、エネルギー移動により反応性官能基を励起することが行われている。しかしながら、その効果は充分ではなかった。また、反応性官能基自身を比較的共役系の長い複雑な構造とすることによって長波長の可視光の照射で反応性官能基を反応させることが可能であるが、その製造が困難であるという問題があった。

## 1. 発明の名称

反応性重合体組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. ジビニルベンゼンおよび/またはジイソプロペニルベンゼンと他の重合性单量体を共重合して得たビニル基および/またはイソプロペニル基含有单量体を全单量体単位の 0.02 モル比以上含有する重合体とクリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、サフランイー T、ローダミン B、塩基性フクシン、ホフマンズバイオレット、メチレンブルーからなる群より選ばれた少くとも 1 種の色素からなる反応性重合体組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は反応性重合体組成物に関する。詳しくは、可視光などの比較的長波長の光を照射することによって極めて速かに架橋反応し溶媒に不溶と

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記問題を解決する方法について鋭意検討し、特定の重合体と特定の色素を組み合せることにより上記問題が解決できることを見い出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、ジビニルベンゼンおよび/またはジイソプロペニルベンゼンと他の重合性单量体を共重合して得たビニル基および/またはイソプロペニル基含有单量体を全单量体単位の0.02モル比以上含有する重合体と、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、サフラニンT、ローダミン- B、塩基性フクシン、ホフマンズバイオレット、メチレンブルーからなる群より選ばれた少くとも1種の色素からなる反応性重合体組成物である。

本発明の組成物を構成する重合体を製造するに際し用いる重合性单量体としてはジビニルベンゼンおよび/またはジイソプロペニルベンゼンと共重合し得るものであれば良く、特に制限はなく、多くの炭素-炭素2重結合含有单量体が利用でき

ソプロペニル基含有单量体単位の含量が1.0モル比であるもの、即ちジビニルベンゼンまたはジイソプロペニルベンゼンの単独重合体あるいはそれらの共重合体を利用する事も可能であるが、製造が困難である上に反応性が格別向上することもない。

重合体の分子量についても特に制限はないが、好ましくは30℃トルエン溶液で測定した極限粘度数として0.05以上、好ましくは0.1~2.0であるのが反応性および反応性重合体の塗膜性、成形性などの取り扱い上好ましい。

本発明の組成物を構成する色素としては、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ローダミン- B、サフラニン-T、ホフマンズバイオレット、メチレンブルー、塩基性フクシンが用いられ、中でもクリスタルバイオレットが反応性の上から好ましい。色素の重合体に対する使用割合としては0.0001以上、好ましくは0.001~0.1である。

本発明の組成物は上述の重合体と色素を混合す

る。例えばステレン誘導体、アクリル酸誘導体、アクリル酸エチル誘導体、メタクリル酸誘導体、メタクリル酸エチル誘導体、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミドなど種々の单量体があげられる。特に、芳香環含有单量体、即ち、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレンおよびそれらの芳香環置換誘導体が好ましいものとしてあげられる。

上記、重合性单量体とジビニルベンゼンおよび/またはジイソプロペニルベンゼンとの重合反応方法についても特に制限はなく、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法などが採用できるが、特にラジカル重合法、アニオン重合法が得られる反応性重合体の組成、分子量の制御性の点から好ましい。

重合体のビニル基および/またはイソプロペニル基含有单量体単位の含量としては全单量体単位の0.02モル比以上好ましくは0.05モル比以上であり、0.02モル比以下では反応性が低下し好ましくない。この重合体中のビニル基および/またはイ

ることによって得られ、混合法については特に制限はない。ハロゲン化炭化水素化合物などの溶剤に重合体および色素を溶解混合し、必要に応じ使用した溶剤を蒸発除去するのが均一に混合することが容易であり、好ましい方法として挙げられる。

本発明の組成物は、上記ハロゲン化炭化水素化合物などの溶剤に溶解混合したもの、あるいは、組成物を適当な溶剤に溶解し、基板などの必要な場所に塗布し、次いで光照射することで反応性重合体組成物として利用できる。

## 〔発明の効果〕

本発明の組成物は、可視光などの比較的弱いエネルギーの光を照射することで極めて容易に架橋反応し、溶剤に不溶化するため、レジストなどの用途に好適に利用でき工業的に価値がある。

## 〔実施例〕

以下、実施例を挙げ本発明をさらに説明する。

## 実施例1

ステレンと $\alpha$ -ジイソプロペニルベンゼンをアゾビスイソブチロニトリルを用いてラジカル共重

合(m-ジイソプロペニルベンゼン/ステレン14/86モル比、単量体濃度3.0 vol%のトルエン溶液で70°Cで重合)して得た30°Cトルエン溶液で測定した極限粘度数が0.59である、m-イソプロペニルクメン単位を0.12モル比含有するステレン共重合体1.0gと、クリスタルバイオレット5mgをクロロホルム5mlに溶解した。この溶液にガラス板を浸漬して薄膜を形成した後、45°C以下で2時間真空乾燥した。薄膜の厚みは20μm程度であった。この薄膜にハロゲン灯(100W)を用い東芝製カットフィルターVY42を使用して20cmの距離から2時間照射した。

次いでクロロホルムで処理したが塗膜は不溶であった。

## 比較例1

実施例1で用いたm-イソプロペニルクメン単位含有共重合体のみを、同様に薄膜に形成した後実施例1と同様にハロゲン灯を照射したが8時間後でも、クロロホルムに完全に溶解した。

## 実施例2

限粘度が0.28の共重合体と、塩基性フクシンを共重合体の0.01wt比を用い、実施例1と同様に光照射を行った。2時間の照射の後に塗膜はクロロホルムに不溶性であった。

実施例1と同様の操作を、クリスタルバイオレットのかわりにホフマンズバイオレットを用いて行った。2時間の照射後では膜の一部が不溶化する程度であったが、3時間後には全く溶けなくなっていた。

## 実施例3

実施例1と同様の操作を同様のラジカル共重合で得た、m-プロペニルクメン単位を0.35モル比含有する共重合体(極限粘度数0.53)を用いて行った。

1時間の照射の後にはクロロホルムに対して完全に不溶化であった。

## 実施例4

$\alpha$ -メチルステレンとジビニルベンゼン(m-及びp-体の混合物)を、 $\alpha$ -メチルステレン自身を溶媒とし、ジビニルベンゼンを $\alpha$ -メチルステレンの0.18モル比入れ、実施例1と同様にアソビスイソブチロニトリルを用いて、70°Cでラジカル重合して得たジビニルベンゼン単位を0.16モル比含有する、30°Cトルエン溶液で測定した極

## 特許出願人

三井東圧化学株式会社。